

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yuji YOSHIDOMI
Title: SACRIFICIAL MATERIAL AND ALUMINUM ALLOY
CLADDING MATERIAL FOR HEAT EXCHANGER
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: 08/06/2003
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

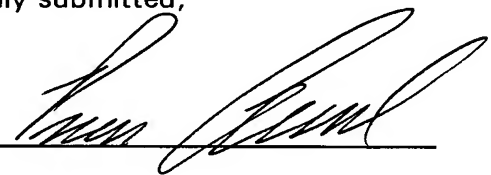
In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2002-241813 filed 08/22/2002.

Respectfully submitted,

Date August 6, 2003

By



FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428

Pavan K. Agarwal
Attorney for Applicant
Registration No. 40,888



22428

PATENT TRADEMARK OFFICE

Telephone: (202) 945-6162
Facsimile: (202) 672-5399

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-241813

[ST.10/C]:

[JP2002-241813]

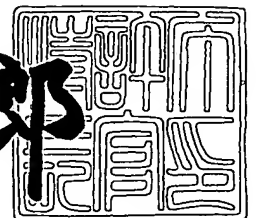
出 願 人
Applicant(s):

カルソニックカンセイ株式会社

2003年 6月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048687

【書類名】 特許願

【整理番号】 AES02390

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C22C 21/00
B32B 15/01

【発明の名称】 熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製ク
ラッド材

【請求項の数】 6

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中野区南台5丁目24番15号 カルソニックカ
ンセイ株式会社内

【氏名】 吉富 雄二

【特許出願人】
【識別番号】 000004765
【氏名又は名称】 カルソニックカンセイ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100087457
【弁理士】
【氏名又は名称】 小山 武男

【選任した代理人】
【識別番号】 100120190
【弁理士】
【氏名又は名称】 中井 俊

【選任した代理人】
【識別番号】 100056833
【弁理士】
【氏名又は名称】 小山 欽造

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035183

【納付金額】 21,000円

【プルーフの要否】 要

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117921

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1. 0～10. 0重量%のZnと、0. 3重量%以上0. 5重量%未満のSiと、0. 4～3. 0重量%のNiとを含み、残りをAlと不可避不純物としたアルミニウム合金から構成されている熱交換器用犠牲材。

【請求項 2】 0. 5～4. 0重量%のMgを含む、請求項 1 に記載した熱交換器用犠牲材。

【請求項 3】 0. 001～0. 050重量%のInと、0. 001～0. 050重量%のSnとのうちから選択される1種又は2種を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載した熱交換器用犠牲材。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかに記載した熱交換器用犠牲材と、この犠牲材の片面に設けられた芯材とを備え、この芯材は、0. 3～2. 0重量%のMnと、0. 1～1. 0重量%のCuと、0. 3～2. 0重量%のSiとを含み、残りをAlと不可避不純物としたアルミニウム合金から構成したものである熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材。

【請求項 5】 芯材が、0. 03～0. 50重量%のMgと、0. 05～0. 35重量%のTiとのうちから選択される1種又は2種を含むものである、請求項 4 に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材。

【請求項 6】 芯材のうちの熱交換器用犠牲材とは反対側の面に、Al-Si 系アルミニウム合金製のろう材を積層している、請求項 4 又は請求項 5 に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ環境から酸環境に互る広範囲のpH領域で優れた耐食性が要求される熱交換器の構造部材として用いられるアルミニウム合金に関するものである。特に、本発明は、自動車用等として使用される熱交換器用犠牲材及び熱交

換器用アルミニウム合金製クラッド材に関し、例えば、フッ化物系フラックスを用いる不活性ガス雰囲気ろう付け或は真空ろう付けにより、自動車用のラジエーター、ヒータコア等のアルミニウム製熱交換器を製造する場合に、その構成部材である伝熱管、プレート材等を構成する為に使用でき、特に、当該熱交換器に於いて一般的に使用されるLLC（ロングライフクーラント）を含む水溶液や、pHの高い地下水を冷媒とした場合等によるアルカリ環境で、且つ高流量で循環する環境（エロージョン・コロージョン環境）でも優れた耐食性を確保できる構造を得る為に利用する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、自動車用のラジエーター、ヒータコア等のコア部を構成する伝熱管として、Al-Mn系合金から成る芯材の片面にAl-Si系或いはAl-Si-Zn系合金から成ろう材を積層し、この芯材の他面に、Al-Zn系合金から成る犠牲材を積層した3層のブレージングシートをろう付け又は高周波溶接する事により得た管状部材が使用されている。

【0003】

例えば、図1に示す様な伝熱管1は、3層のブレージングシートであるクラッド材2により構成している。このクラッド材2は、芯材3の片面にろう材4を、同じく芯材3の他面に犠牲材5を、それぞれ積層して成る。このうちのろう材4は、上記クラッド材2により伝熱管1を造った状態でこの伝熱管1の外周面を覆い、この伝熱管1の外周面と図示しないゴルゲート型のフィンとをろう付け接合する為に利用する。又、上記犠牲材5は、上記伝熱管1を造った状態でこの伝熱管1の内周面を覆い、この伝熱管1内を流れる作動流体（冷却水）により上記クラッド材2に、板材の厚さ方向に腐食が進行する、所謂孔食が発生する事を防止する。

【0004】

この様な伝熱管1を構成する為に最も一般的に用いられるクラッド材2として、JIS3003 Al合金（1.0～1.5重量%のMnと、0.1～0.2重量%のCuと、0.6重量%以下のSiと、0.75重量%以下のFeと、0.10重量%以下の

Znとを含み、残りをAlと不可避不純物としたAl-Mn系合金)を芯材3とし、この芯材3の片面にAl-Zn系合金であるJIS7072材から成る犠牲材5を貼り合わせ、他面にAl-Si系或いはAl-Si-Zn系合金から成るろう材4を貼り合わせたものが、従来から知られている。

【0005】

この様な従来から知られている3層構造のクラッド材2により伝熱管1を造った場合、内側を流れる作動流体が、比較的低温で且つ中性～弱酸性でClイオンを含む溶液である場合には優れた犠牲陽極効果を発揮する。即ち、伝熱管1の内周面を覆った犠牲材5の電位は、芯材3の電位よりも卑である為、この犠牲材5が上記作動流体により犠牲腐食して、この作動流体による腐食がこの芯材3にまで及ぶ事を防止する。一方、上記伝熱管1の外周面を覆ったろう材4は、この伝熱管1と前記フィンとをろう付け接合する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

但し、上記伝熱管1を、上述の様に従来から知られているアルミニウム合金製のクラッド材2により造った場合で、内側を流れる作動流体がpH10以上のアルカリ性の溶液である場合には、耐食性を十分に確保できず、前記孔食による貫通孔が発生し易い。

本発明は、この様な事情に鑑みて、芯材3と犠牲材5との電位差を利用してこの犠牲材5を優先腐食させる場合に於いて、アルカリ環境でその腐食形態が全面腐食となり、部分的に深い孔食が発生するのを防止できる様に、芯材3と犠牲材5との組合わせに就いて多角的な実験や検討を行った結果としてなしたものであり、その目的は、耐アルカリ腐食性に優れ、アルカリ性を有する作動流体に曝される状態で、且つ高流量で循環する環境(エロージョン・コロージョン環境)で使用した場合でも、耐食性を十分に確保できる熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材を実現する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材のう

ち、請求項 1 に記載した熱交換器用犠牲材は、1.0～10.0 重量%（好ましくは 1.5～3.5 重量%）の Zn と、0.3 重量%以上 0.5 重量%未満の Si と、0.4～3.0 重量%（好ましくは 0.5～1.2 重量%）の Ni とを含み、残りを Al と不可避不純物としたアルミニウム合金から構成されている。

【0008】

又、好ましくは、請求項 2 に記載した様に、0.5～4.0 重量%の Mg を含むものとする。又、より好ましくは、請求項 3 に記載した様に、0.001～0.050 重量%の In と、0.001～0.050 重量%の Sn とのうちから選択される 1 種又は 2 種を含むものとする。

【0009】

又、請求項 4 に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材は、請求項 1～3 の何れかに記載した熱交換器用犠牲材と、この犠牲材の片面に設けられた芯材とを備える。又、この芯材は、0.3～2.0 重量%（好ましくは 0.5～1.5 重量%）の Mn と、0.1～1.0 重量%（好ましくは 0.3～0.6 重量%）の Cu と、0.3～2.0 重量%（好ましくは 0.5～1.0 重量%）の Si とを含み、残りを Al と不可避不純物としたアルミニウム合金から構成したものである。

【0010】

又、好ましくは、請求項 5 に記載した様に、上記芯材を、0.03～0.50 重量%（好ましくは 0.03～0.10 重量%）の Mg と、0.05～0.35 重量%の Ti とのうちから選択される 1 種又は 2 種を含むものとする。更に、必要に応じて、請求項 6 に記載した様に、上記芯材のうちの熱交換器用犠牲材とは反対側の面に、Al-Si 系アルミニウム合金製のろう材を積層する。

【0011】

【作用】

上述の様に構成する本発明の熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材によれば、耐アルカリ腐食性に優れ、アルカリ性を有する作動流体に曝される状態で、且つ高流量で循環する環境で使用した場合でも、耐食性を十分に確保して、貫通孔の発生を防止できるアルミニウム合金製クラッド材を得

られる。更に、請求項 2 に記載した熱交換器用犠牲材によれば、優れたろう付け性を有し、しかも強度を十分に確保したアルミニウム合金製クラッド材を得られる。又、請求項 3 に記載した熱交換器用犠牲材によれば、芯材に対する犠牲陽極効果を向上させる事ができる。又、請求項 4 に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材によれば、アルカリ環境及び酸環境での耐食性を十分に確保できると共に、優れたろう付け性を確保でき、しかも、強度を十分に確保できる。更に、請求項 5 に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材によれば、芯材の強度を向上させる事ができる。

【 0 0 1 2 】

次に、本発明の熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材に於いて、各合金成分を含有する事により得られる作用・効果に就いて詳しく説明する。これら各合金成分のうち、犠牲材中に含有させる Ni は、最も重要な成分であり、マトリックス中に Al-Ni 系化合物を微細に分散させ、材料表面に存在するこの化合物の生成位置に於いて、皮膜成分である水酸化アルミニウムの沈着を妨いで皮膜の生成を抑制する。この結果、Al-Ni 系化合物が生成された部分は皮膜欠陥となって孔食が生じる。但し、この皮膜欠陥は、微細なものが、上記犠牲材の表面に、多く且つ均一に分散する為、孔食も分散して孔食深さが浅くなり、貫通孔の発生を防止できる。尚、Ni の含有量が 0.4 重量%未満の場合には、所望の耐孔食性を得られなくなる。反対に、Ni の含有量が 3.0 重量%を越えると、犠牲材の自己腐食性が悪化（増大）するだけでなく、圧延加工性が低下する。そこで、本発明では、犠牲材中の Ni の含有量を、0.4 ～ 3.0 重量%の範囲に規制し、貫通孔の発生防止と、自己腐食性の向上（低下）及び圧延加工性の向上とを高度に両立させるべく、好ましくは 0.5 ～ 1.2 重量%の範囲に規制している。

【 0 0 1 3 】

又、犠牲材中に、1.0 ～ 10.0 重量%の Zn を含有させる事により、この犠牲材の電位を卑にして、芯材に対する犠牲陽極効果を保持し、芯材の孔食や、隙間腐食を防止できる。尚、Zn の含有量が 1.0 重量%未満の場合には、芯材に対する犠牲陽極効果を十分に得られなくなる。反対に、Zn の含有量が 10.0 重量

%を越えると、自己腐食性が悪化（増大）する。そこで、本発明では、犠牲材中のZnの含有量を、1.0～10.0重量%の範囲に規制し、芯材に対する犠牲陽極効果の向上と、自己腐食性の低下とを高度に両立させるべく、好ましくは1.5～3.5重量%の範囲に規制している。

【0014】

又、犠牲材中に、0.3重量%以上0.5重量%未満のSiを含有させる事により、この犠牲材の強度を向上させ、アルカリ環境での耐エロージョン・コロージョン性を向上させる事ができる。尚、Siの含有量が0.3重量%未満の場合には、この耐エロージョン・コロージョン性の向上効果が小さい。反対に、Siの含有量が0.5重量%以上の場合には、犠牲材の自己腐食性が悪化（増大）するだけでなく、圧延加工性が低下する。一方、本発明の熱交換器用犠牲材の場合、材料製造過程での不可避的な不純物として、0.25重量%以下のFeが含有される。又、Al-Si-Fe系合金では、 $Si/Fe \cong 2$ を満たす場合に、材料表面でのカソード反応が抑制され、高耐食性を示す事が一般的に知られている。そこで、本発明では、犠牲材の耐食性を十分に確保する事を含め、上述した事情を考慮して、この犠牲材中のSiの含有量を、0.3重量%以上0.5重量%未満の範囲に規制している。

【0015】

又、請求項2に記載した様に、犠牲材中に、0.5～4.0重量%のMgを含有させる事により、熱交換器の組立時での加熱ろう付け中にMgを芯材内部に拡散させ、この芯材中のSiやCuと共に、芯材の強度を向上させる事ができる。尚、Mgの含有量が0.5重量%未満の場合には、この芯材の強度向上の効果が小さい。反対に、Mgの含有量が4.0重量%を越えると、ろう付け性が阻害される。そこで、本発明では、好ましくは、上記犠牲材中に、0.5～4.0重量%のMgを含有させる。

【0016】

又、請求項3に記載した様に、犠牲材中に、0.001～0.050重量%のInを含有させる事により、この犠牲材の電位を卑にし、芯材に対する犠牲陽極効果を向上させ、その結果として芯材の孔食や隙間腐食の発生を防止できる。尚、

Inの含有量が、0.001重量%未満の場合には、この犠牲陽極効果の向上が小さい。反対に、Inの含有量が0.050重量%を越えると、自己耐食性が悪化（低下）したり、圧延加工性が低下する。この場合に、自己耐食性の悪化と圧延加工性の低下とは、少なくとも一方が生じる。そこで、本発明では、好ましくは、上記犠牲材中に、0.001～0.050重量%のInを含有させる。

【0017】

又、請求項3に記載した様に、犠牲材中に、0.001～0.050重量%のSnを含有させる事により、この犠牲材の電位を卑にし、芯材に対する犠牲陽極効果を向上させ、芯材の孔食や隙間腐食の発生を防止できる。尚、Snの含有量が0.001未満の場合には、この犠牲陽極効果の向上が小さい。反対に、Snの含有量が0.050重量%を越えると、自己腐食性が悪化（低下）したり、圧延加工性が低下する。そこで、本発明では、好ましくは、上記犠牲材中に、0.001～0.050重量%のSnを含有させる。

【0018】

又、熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材を構成する芯材中に、0.3～2.0重量%のMnを含有させる事により、この芯材の強度を向上させると共に、この芯材の電位を貴にし、犠牲材との電位差を大きくして芯材の耐食性を高める事ができる。尚、Mnの含有量が0.3重量%未満の場合には、この芯材の強度及び耐食性の向上が小さい。反対に、Mnの含有量が、2.0重量%を越えると、上記芯材の鑄造時に粗大な化合物が生成され、圧延加工性が低下する結果、健全なクラッド材を得る事が難しくなる。そこで、本発明の熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材の場合には、上記芯材中に含有するMnの含有量を、0.3～2.0重量%の範囲に規制し、芯材の強度及び耐食性の向上と、圧延加工性の向上とを高度に両立させるべく、好ましくは、0.5～1.5重量%の範囲に規制している。

【0019】

又、上記芯材中に、0.1～1.0重量%のCuを含有させる事により、この芯材の強度を向上させると共に、この芯材の電位を貴にし、犠牲材との電位差及びろう材との電位差を大きくして、防食効果を向上させる事ができる。更に、上記

芯材中のCuは、加熱ろう付け時に、犠牲材中及びろう材中に拡散して、なだらかな濃度勾配を形成させる結果、芯材側の電位を貴とし、犠牲材の表面側及びろう材の表面側の電位を卑として、芯材の厚さ方向中央から犠牲材表面及びろう材表面に向かってなだらかな電位分布を形成して、腐食形態を全面腐食型にできる。尚、上記芯材中のCuの含有量が0.1重量%未満の場合には、上記芯材の強度向上と、防食効果の向上とが小さい。反対に、Cuの含有量が1.0重量%を越えると、上記芯材の自己耐食性が悪化（低下）したり、この芯材の融点が低下して、ろう付け時に局所的な溶融が生じ易くなる。そこで、本発明の熱交換器用クラッド材の場合には、上記芯材中に含有するCuの含有量を、0.1～1.0重量%の範囲に規制し、上記芯材の強度及び防食効果の向上と、ろう付け時での局所的な溶融防止と高度に両立させるべく、好ましくは0.3～0.6重量%の範囲に規制している。

【0020】

又、上記芯材中に、0.3～2.0重量%のSiを含有させる事により、この芯材の強度を向上させる事ができる。特に、SiがMgと共存している場合には、ろう付け後に、時効硬化を生じさせて、芯材の強度を向上させる事ができる。尚、この芯材中のSiの含有量が0.3重量%未満の場合には、この芯材の強度向上が小さい。反対に、Siの含有量が2.0重量%を越えると、上記芯材の耐食性が悪化（低下）したり、芯材の融点が低下して、ろう付け時に局所的な溶融が生じ易くなる。そこで、本発明の熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材の場合には、上記芯材中に含有するSiの含有量を、0.3～2.0重量%の範囲に規制し、芯材の強度向上と、この芯材の耐食性向上及びろう付け時での局所的な溶融防止とを高度に両立させるべく、好ましくは0.5～1.0重量%の範囲に規制している。

【0021】

更に、請求項5に記載した様に、上記芯材中に、0.03～0.50重量%のMgを含有させる事により、芯材の強度を向上させる事ができる。尚、この芯材中のMgの含有量が0.03未満の場合には、この芯材の強度向上が小さい。反対に、芯材中のMnの含有量が0.50重量%を越えると、ろう付け性が低下し易くな

る。特に、フッ化物系のフラックスを使用する不活性ガス雰囲気でのろう付けを行なう場合には、Mgの含有量が0.50重量%を越えると、このMgがフッ化物系のフラックスと反応してろう付け性が阻害され、Mgのフッ化物が生成される結果、ろう付け部の外観が不良になる。そこで、本発明の熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材の場合には、好ましくは、上記芯材中に、0.03~0.50重量%のMgを含有させる。又、より好ましくは、この芯材の強度向上と、ろう付け性の向上とを高度に両立させるべく、上記芯材中に、0.03~0.10重量%のMgを含有させる。

【0022】

又、請求項5に記載した様に、上記芯材中に、0.05~0.35重量%のTiを含有させる事により、材料の板厚方向にTi濃度の高い領域と低い領域とが、交互に層状に形成される。Ti濃度の低い領域はTi濃度の高い領域に比べて優先的に腐食するため、腐食形態は層状となり、板厚方向への腐食の進行が妨げられる結果、材料の耐孔食性を向上させる事ができる。尚、Tiの含有量が0.05重量%未満の場合には、この耐孔食性の向上が小さい。反対に、Tiの含有量が0.35重量%を越えると、上記芯材の鋳造時に巨大な晶出物が生成され、健全なクラッド材を製造する事が難しくなる。

【0023】

【実施例】

次に、本発明の発明者が、請求項4に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材の効果を確認する為に行なった実験に就いて説明する。実験には、それぞれが次の表1に示す組成を有するアルミニウム合金から成る犠牲材5（図1参照）と、同じく表2に示す組成を有するアルミニウム合金から成る芯材3（図1参照）と、JIS BA4343材（7.5重量%のSiを含み、残りをAlと不可避不純物としたアルミニウム合金）から成るろう材4（図1参照）とを積層して成る、厚さが0.25mmの板材（H14）である50種類の試験片を使用した。又、これら各試験片を構成する犠牲材5の厚さを0.038mm（クラッド率15%）とし、ろう材4の厚さを0.025mm（クラッド率10%）とした。

【0024】

【表 1】

	材料記号	組成 (重量%)							Al
		必須成分			選択成分			不純物	
		Zn	Si	Ni	Mg	In	Sn	Fe	
発明材	a	1.5	0.35	0.5	3.5	-	-	0.02	残
	b	9.0	0.45	2.5	0.6	-	-	0.02	残
	c	4.0	0.40	1.0	0.7	0.005	0.005	0.03	残
	d	4.0	0.40	1.0	1.5	0.040	0.010	0.03	残
	e	4.0	0.45	1.2	0.6	0.010	0.040	0.02	残
比較材	f	7.0	0.20*	2.0	0.7	-	-	0.02	残
	g	0.5*	0.40	2.0	0.4*	-	-	0.03	残
	h	5.0	0.40	0.1*	4.2*	0.050	0.050	0.03	残

【0025】

【表 2】

	材料記号	組成 (重量%)						Al
		必須成分			選択成分		不純物	
		Mn	Cu	Si	Ti	Mg	Fe	
発明材	A	0.35	0.15	0.5	-	-	0.02	残
	B	0.50	0.90	0.4	0.06	-	0.02	残
	C	0.60	0.15	1.8	-	0.05	0.03	残
	D	1.50	0.30	0.5	-	-	0.02	残
	E	1.70	0.90	1.8	0.32	0.05	0.02	残
	F	1.70	0.50	0.5	0.06	0.45	0.03	残
比較材	G	0.20*	0.30	1.0	-	-	0.02	残
	H	1.50	0.05*	0.5	-	-	0.02	残
	I	1.70	0.50	0.2*	0.05	0.05	0.03	残

【0026】

又、前記50種類の試験片のうち、次の表3に示すNO. 1～26の試験片は、表1に示した発明材（a～e）の何れかから成る犠牲材5と、表2に示した発明材（A～F）の何れかから成る芯材3とを組み合わせた実施例である。

【0027】

【表 3】

試験片 No.	犠牲材	芯材	評価内容			
			最大孔食深さ (10^{-3} mm)		引張り強度 (MPa)	ろう付け性
			腐食試験1	腐食試験2		
1	a	A	198	215	178	○
2	a	B	188	210	191	○
3	a	C	175	206	206	○
4	a	D	163	205	185	○
5	a	E	153	203	210	○
6	a	F	125	198	225	○
7	b	A	69	81	179	○
8	b	B	66	80	186	○
9	b	C	62	78	192	○
10	b	E	59	75	198	○
11	b	F	52	71	202	○
12	c	A	161	182	176	○
13	c	B	151	179	179	○
14	c	C	140	172	181	○
15	c	E	139	169	196	○
16	c	F	121	166	201	○
17	d	A	112	115	185	○
18	d	B	106	110	186	○
19	d	C	105	108	200	○
20	d	E	97	103	203	○
21	d	F	87	101	218	○
22	e	A	136	99	180	○
23	e	B	129	96	182	○
24	e	C	128	92	184	○
25	e	E	123	91	197	○
26	e	F	115	90	199	○

【0028】

又、前記50種類の試験片のうち、次の表4に示すNO. 27～50の試験片は、表1に示した発明材（a～e）の何れかから成る犠牲材5と、表2に示した比較材（G～I）の何れかから成る芯材3とを組み合わせた比較例（NO. 27～35）と、表1に示した比較材（f～h）の何れかから成る犠牲材5と、表2に示した発明材（A～F）の何れかから成る芯材3とを組み合わせた比較例（NO. 36～50）とである。

【0029】

【表 4】

試験片 No.	犠牲材	芯材	評価内容			
			最大孔食深さ (10^{-3} mm)		引張り強度 (MPa)	ろう付け性
			腐食試験1	腐食試験2		
27	a	G	貫通	183	166	○
28	a	H	貫通	135	172	○
29	a	I	165	162	156	○
30	b	G	貫通	152	161	○
31	b	H	貫通	148	169	○
32	b	I	188	82	144	○
33	c	G	貫通	42	157	○
34	c	H	貫通	68	166	○
35	c	I	140	55	141	○
36	f	A	162	貫通	159	○
37	g	A	貫通	貫通	132	○
38	h	A	155	貫通	181	×
39	f	B	149	貫通	168	○
40	g	B	158	貫通	143	○
41	h	B	139	貫通	192	×
42	f	C	198	貫通	163	○
43	g	C	178	貫通	140	○
44	h	C	142	貫通	188	×
45	f	E	112	貫通	174	○
46	g	E	169	貫通	151	○
47	h	E	78	貫通	199	×
48	f	F	175	貫通	165	○
49	g	F	186	貫通	142	○
50	h	F	123	貫通	189	×

【 0 0 3 0 】

尚、前記表 1 及び表 2 の「比較材」の欄に、「*」を付したものは、合金成分の含有量が、請求項 4 の範囲から外れる事を表している。そして、この様なクラッド材 2 である各試験片を使用して、ろう付け性試験と、第一、第二の腐食試験と、引っ張り強度試験とを行なった。このうちのろう付け性試験を行なう為に、上記各試験片のろう材 4 側に、1. 2 重量%の Mn と、1. 5 重量%の Zn とを含み、残りを Al と不可避不純物としたアルミニウム合金製で、厚さが 0. 1 0 mm である板材をコルゲート加工して成るフィン材をろう付け接合した。又、このろう付け接合は、ろう材 4 の表面にフッ化物系フラックスを塗布した状態で、窒素ガス雰囲気中で約 6 0 0 ℃（材料温度）の温度に加熱する事により行なった。そして、ろう付け性試験では、この様にしてろう付け接合した状態での上記各試験片と

フィンとの接合状態を目視により観察すると共に、芯材 3 及び犠牲材 5 での溶融の有無を断面組織観察により調べる事により、ろう付け性を評価した。

【 0 0 3 1 】

又、上記第一、第二の腐食試験を行なう場合には、上記各試験片の片側にフィン材を配置しない状態で、これら各試験片を、上述したフッ化物系フラックスを使用するろう付けの場合と同じ条件で加熱した。そして、第一の腐食試験（腐食試験 1）では、195 ppm の Co（-）と、60 ppm の SO_4 （2-）と、1 ppm の Cu（2+）と、30 ppm の Fe（3+）とを含む水溶液を腐食液とし、88℃の温度に加熱したこの腐食液中に、少なくとも各試験片を円筒状に形成した場合に内面側となる犠牲材 5 側を 8 時間浸漬した後に、25℃の温度に冷却してこの状態を 16 時間保持すると言ったサイクルを 1 カ月間繰り返した。そして実験終了後に、試験片を取り出して、腐食による貫通孔（貫通腐食）の発生の有無を観察すると共に、犠牲材 5 側での最大孔食深さを測定した。

【 0 0 3 2 】

又、上記第二の腐食試験（腐食試験 2）では、195 ppm の Co（-）と、60 ppm の SO_4 （2-）と、1 ppm の Cu（2+）と、30 ppm の Fe（3+）とを含む水溶液を更に、NaOH で pH を 10 に調整した腐食液を循環させ、この腐食液を循環させる為の配管経路内で上記各試験片の犠牲材 5 側の面に、この腐食液の流れを当てた状態で、88℃で 168 時間（1 週間）連続運転を行った。そして実験終了後に、試験片を取り出して、貫通腐食の発生の有無を観察すると共に、犠牲材 5 側での最大孔食深さを測定した。

又、前記引っ張り強度試験は、株式会社島津製作所製の万能試験機（オートグラフ AG-100 kND）により、JIS 13 号 B のダンベル試験片を 5 mm/min の引っ張り速度で引っ張る条件の下で、最大引っ張り荷重に関する引っ張り強さを測定した。

【 0 0 3 3 】

上述の様にして行なった、第一、第二の腐食試験とろう付け性試験と引っ張り強度試験との結果を、前記表 3 及び表 4 に示している。尚、これら表 3 及び表 4 の「ろう付け性」の欄中、○印は、ろう付け接合部の接合状態が良好で、且つ、

芯材3と犠牲材5との何れにも溶融が発生しなかった事を、×印は、上記接合状態が不良となる事と、これら芯材3と犠牲材5とのうちの少なくとも一方に溶融が発生した事との少なくとも一方が生じた事を、それぞれ表している。

【0034】

表3に示した実験結果から明らかな様に、前記表1に示した発明材から成る犠牲材5と、前記表2に示した発明材から成る芯材3とを組み合わせる実施例の場合には、何れもろう付け接合部の接合状態が良好で、しかも芯材3と犠牲材5とに溶融は観察されなかった。又、上記各実施例の場合には、第一の腐食試験での最大孔食深さは、何れも0.20mm以下で、クラッド材2の板厚(0.25mm)よりも小さくなり、貫通腐食は発生しなかった。又、第二の腐食試験での最大孔食深さは、何れも0.22mm以下で、クラッド材2の板厚よりも小さくなり、この場合にも貫通腐食は発生しなかった。この結果、請求項4に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材によれば、優れたろう付け性を確保できると共に、アルカリ環境及び酸環境で使用する場合でも、優れた耐食性を確保できる事を確認できた。更に、上記各実施例の場合には、引張り強度試験での引張り強度が高い数値を示しており、請求項4に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材によれば、高い引張り強度を確保できる事も確認できた。

【0035】

これに対して、表4に示した実験結果から明らかな様に、請求項4に記載した熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材の範囲から外れた比較例の場合には、耐食性と、ろう付け性と、機械的強度とのうち、少なくとも何れかの性能が、上記各実施例の場合に対して劣っている。例えば、NO. 27、30、33の比較例は、芯材3中のMnの含有量が少ない為、NO. 28、31、34の比較例は、芯材3中のCuの含有量が少ない為、何れも酸側での耐孔食性が劣っている。この為、これら各比較例(NO. 27、28、30、31、33、34)の場合には、第一の腐食試験で貫通腐食が発生した。又、NO. 29、32、35の比較例は、芯材3中のSiの含有量が少ない為、機械的強度が劣っている。この為、これら各比較例の引張り強度試験での引張り強度は小さくなった。

【0036】

又、NO. 36、39、42、45、48の比較例は、犠牲材5中のSiの含有量が少ない為、アルカリ側での耐エロージョン・コロージョン性が劣っている。この為、上記各比較例（NO. 36、39、42、45、48）の場合には、第二の腐食試験で貫通腐食が発生した。又、NO. 37、40、43、46、49の比較例は、犠牲材5中のZnの含有量が少ない為、アルカリ側での耐エロージョン・コロージョン性が劣るだけでなく、犠牲材4中のMgの含有量が少ない為、機械的強度も劣っている。この為、上記各比較例（NO. 37、40、43、46、49）の場合には、第二の腐食試験で貫通腐食が発生しただけでなく、引っ張り強度試験での引っ張り強度が小さくなった。更に、NO. 38、41、44、47、50の比較例の場合には、犠牲材5中のNiの含有量が少ない為、アルカリ側での耐エロージョン・コロージョン性が劣るだけでなく、犠牲材5中のMgの含有量が多い為、ろう付け性も劣っている。この為、これら各比較例（NO. 38、41、44、47、50）の場合には、第二の腐食試験で貫通孔が発生しただけでなく、ろう付け性が不良になった。

【0037】

【発明の効果】

本発明の熱交換器用犠牲材及び熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材は、以上に述べた通り構成され、作用するので、アルカリ側での耐エロージョン・コロージョン性に優れた熱交換器用クラッド材を実現できる。この結果、上記熱交換器用犠牲材及び熱交換器用クラッド材を、ラジエーター、ヒータコア等のアルミニウム製熱交換器の構成部材、特に、伝熱管を構成する為に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の対象となる熱交換器用アルミニウム合金製クラッド材により造った伝熱管の部分断面図。

【符号の説明】

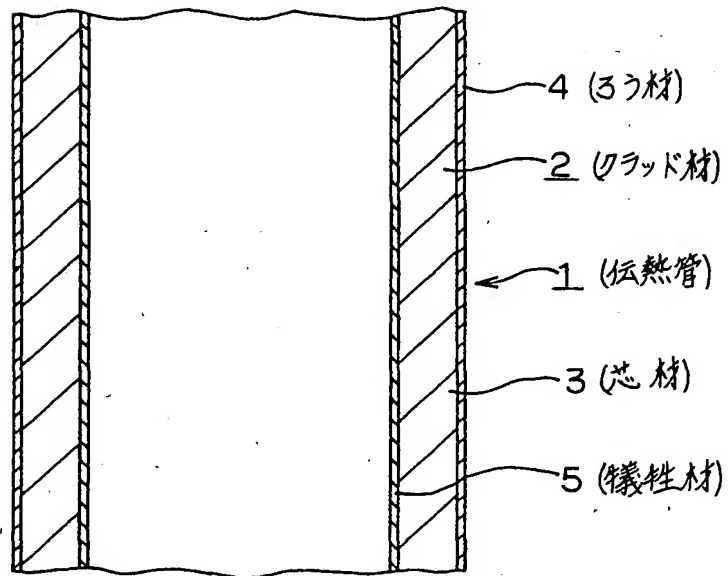
- 1 伝熱管
- 2 クラッド材

- 3 芯材
- 4 ろう材
- 5 犠牲材

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ性の液体に対する耐孔食性を十分に確保できるクラッド材 2 を得る。

【解決手段】 クラッド材 2 を構成し、芯材 3 の片面に積層する為の犠牲材 5 を、1.0～10.0重量%のZnと、0.3重量%以上0.5重量%未満のSiと、0.4～3.0重量%のNiとを含み、残りをAlと不可避不純物としたアルミニウム合金から構成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004765]

1. 変更年月日	2000年 4月 5日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中野区南台5丁目24番15号
氏 名	カルソニックカンセイ株式会社